

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 715 924

②① N° d'enregistrement national :

94 01604

⑤① Int Cl⁶ : C 02 F 1/72, B 01 J 23/38, 23/32, 23/70, 23/24, 23/12, 23/10, 21/18, 23/48(B 01 J 23/70, 103:62)(B 01 J 23/38, 103:74)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.02.94.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : Société dite: KODAK-PATHE — FR.

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 11.08.95 Bulletin 95/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦② Inventeur(s) : Gehin Guy, Michel et Caillault Olivier, André, Georges.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Martel Marie-Françoise Kodak-Pathé.

⑤④ Procédé de traitement des effluents photographiques.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de traitement pour de effluents photographiques traités par H_2O_2 .
Selon le procédé de l'invention, les effluents sont mis en contact avec un catalyseur de décomposition d' H_2O_2 .
Le procédé permet d'abaisser la DCO des effluents avant leur rejet à l'égout.

FR 2 715 924 - A1



PROCEDE DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS PHOTOGRAPHIQUES

La présente invention concerne un procédé de traitement des effluents photographiques.

Plus particulièrement, la présente invention concerne
5 un post-traitement des effluents photographiques déjà traités par le peroxyde d'oxygène. Le procédé de la présente invention permet d'abaisser la demande chimique en oxygène (DCO) de ces effluents avant leur rejet à l'égout.

Les effluents photographiques comprennent les
10 solutions provenant du développement des produits photographiques. Ces effluents doivent subir un traitement avant d'être rejetés à l'égout, afin d'éliminer un certain nombre de composés organiques tels que les développateurs noir et blanc ou les développateurs chromogènes et afin
15 d'oxyder les composés inorganiques comme par exemple les sulfites.

Un traitement classique consiste à ajouter aux effluents photographiques du peroxyde d'hydrogène et à laisser la réaction d'oxydation se poursuivre pendant un
20 certain temps qui dépend notamment du pH, de la température, de la quantité d' H_2O_2 employé, de la concentration des produits à détruire.

De façon générale, si l'on désire une destruction totale des constituants de l'effluent, on doit opérer avec
25 un excès d' H_2O_2 , c'est-à-dire une quantité d' H_2O_2 supérieure à la DCO, généralement de l'ordre de 1,5 fois la DCO. Les effluents traités contiennent alors du peroxyde d'hydrogène résiduel, ce qui peut présenter des inconvénients, en particulier en ce qui concerne la DCO.

30 En effet les législations sur le rejet des effluents imposent que la DCO ne dépasse pas certaines limites. Un problème avec le peroxyde d'hydrogène est que cet oxydant présente une DCO élevée. A titre d'exemple, une solution de peroxyde d'hydrogène à 35 % a une DCO d'environ 173 g O_2 /l.
35 C'est pourquoi lors du contrôle d'effluents traités par le peroxyde d'hydrogène, la présence d'oxygène résiduel va

provoquer une augmentation indésirable de la DCO, augmentation qui va être d'autant plus élevée que les quantités d' H_2O_2 utilisées pour les réactions sont en excès par rapport à la DCO de l'effluent à traiter.

5 Dans les procédés de la technique antérieure, les effluents sont traités de préférence avec une quantité d' H_2O_2 telle que la teneur en oxygène/litre de solution soit inférieure ou égale à la DCO.

La demande de brevet japonais J 61/235834 décrit un
10 kit de traitement d'effluents photographiques contenant H_2O_2 , un agent pour amener le pH de la solution entre 5 et 9 et un agent chélatant. Ce procédé permet d'abaisser la DCO des solutions qui peuvent être rejetées sans post-
traitement, ni rinçage, car on utilise une quantité d' H_2O_2
15 minimum.

La demande de brevet européen EP 22525 décrit un traitement pour réduire la DCO d'effluents provenant d'usines de désulfuration de gaz ; selon ce traitement, on ajuste le pH entre 2 et 9, de préférence entre 4 et 5, on
20 traite avec une quantité d' H_2O_2 correspondant à 50-65 % de la DCO entre 5 et 100°C en présence de métaux de transition et on élimine les substances floculées. H_2O_2 est utilisé ainsi entièrement pour la dégradation partielle des substances présentant une DCO, qui sont ensuite
25 biodégradées.

La demande de brevet EP 22526 décrit un procédé similaire dans lequel on utilise une quantité d' H_2O_2 correspondant à 5-40 % de la DCO.

Ainsi se pose le problème de l'augmentation de la DCO lorsque des effluents photographiques sont traités par H_2O_2
30 en excès. Selon l'invention, ce problème est résolu par un post-traitement qui permet de décomposer le peroxyde d'hydrogène restant dans les effluents photographiques après leur traitement par le peroxyde d'hydrogène en excès.

35 Le post-traitement consiste à mettre en contact les effluents photographiques traités par le peroxyde

d'hydrogène avec un catalyseur permettant de décomposer l'eau oxygénée.

Des tels catalyseurs sont décrits dans de nombreux brevets, par exemple dans le brevet US 3 363 982 qui
5 concerne la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur contenant 10 % d'Ag et 90 % d'oxyde de zinc. On peut aussi citer le Journal de Chimie Physique de 1974, 71, numéros 11, 12, pages 1423-1428 qui
concerne l'étude de la décomposition du peroxyde
10 d'hydrogène par l'argent en réacteur à lit catalytique fixe.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène par le platine est décrite dans le brevet US 3 912 451 qui
concerne un procédé pour éliminer H_2O_2 de lentilles de
15 contact stérilisées par H_2O_2 . Selon ce procédé, on immerge les lentilles dans une solution aqueuse contenant un catalyseur qui décompose H_2O_2 .

La décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par du charbon actif divisé est décrite dans le Journal de
20 Chimie Physique de 1976, 73, n° 6, pages 673-678. le brevet US 4 298 578 décrit la récupération de l'uranium, où l'on utilise H_2O_2 pour oxyder UO_2^{+} en $UO_4 \cdot xH_2O$, puis on décompose le peroxyde d'hydrogène en excès sur charbon actif, du platine ou du palladium pour éviter qu'elle ne
25 dégrade les résines échangeuses d'ions utilisées pour récupérer l'uranium.

Les catalyseurs utilisés selon l'invention sont des substances solides qui catalysent la décomposition de l'eau oxygénée et sont choisis parmi les métaux sous forme
30 divisée et les charbons divisés.

Les catalyseurs métalliques sous forme divisée peuvent être choisis parmi les métaux qui sont connus pour décomposer le peroxyde d'hydrogène tels que Pt, Pd, Ir, Rh, Re, Au, Ag, Cu, Cr, Os, Co, Fe, Mo, W, Mn, Ce et Th. De
35 préférence ces catalyseurs sont utilisés sous forme divisée afin de présenter une surface maximum pour l'activité

catalytique. Un catalyseur particulièrement efficace dans le cadre de la présente invention est constitué de noir de platine ou d'argent déposé par électrolyse sur une support inerte.

5 Les charbons sous forme divisée que l'on utilise selon l'invention peuvent être ceux décrits dans l'article intitulé "Cinétique de décomposition de l'eau oxygénée catalysée par les charbons divisés" Journal de Chimie Physique 1976, 73, n° 6 pages 673-678. De préférence on
10 utilise des charbons actifs sous forme de poudre ou en grains.

Le procédé selon la présente invention s'applique à tous les effluents photographiques traités par H_2O_2 en excès. En pratique, on réalise généralement ce post-
15 traitement avec des effluents ayant un pH basique, de préférence compris entre 9 et 13.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, on étudie la cinétique de
20 décomposition d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 35 % en poids en présence de divers catalyseurs. Pour cela on met en contact 1 litre de cette solution d' H_2O_2 , à pH 9, à 20°C avec

- 2 charbons en grains différents, l'un provenant de NORIT,
25 l'autre de PROLABO ;
- un charbon en poudre de PROLABO ;
- une plaque poreuse recouverte d'argent par électrolyse telle que celle obtenue dans la récupération de l'argent décrite dans la demande PCT WO 93/05203, et
- 30 - un disque de plastique recouvert de noir de platine tel que celui utilisé dans le procédé décrit dans le brevet US 3 912 451.

Les résultats exprimés en % d' H_2O_2 restant en solution en fonction du temps sont montrés dans la figure 1. On voit
35 qu'on obtient une diminution rapide de la concentration

d' H_2O_2 résiduel en un temps très court avec la plupart des catalyseurs utilisés.

EXEMPLE 2

On répète le procédure de l'exemple 1, mais avec un pH
5 de 12.

La figure 2 montre que le charbon en grains de PROLABO est plus efficace à pH 12 qu'à pH 9, alors que l'inverse est observé pour le charbon en poudre de PROLABO.

Pour la plupart des catalyseurs, on observe un
10 abaissement du taux d' H_2O_2 résiduel plus rapide à pH 12 qu'à pH 9.

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on étudie l'abaissement de la DCO d'un bain photographique de développement chromogène
15 utilisé pour le traitement E6 des papiers inversibles. Ce traitement est décrit en détail dans CHIMIE et PHYSIQUE PHOTOGRAPHIQUES, Glafkidès, Tome 2, 5ème édition, pages 954-955

Ce bain photographique comprend en solution aqueuse
20 les composés suivants :

DEQUEST 2006R*	4,75 g/l
H_3PO_4 (85 %)	9,08 g/l
Na_2SO_3 anhydre	6,75 g/l
Acide citrazinique	0,56 g/l
Développateur KODAK CD3R**	10,45 g/l
KODAK Silver Halide Solvent HS-104R	0,86 g/l
NaBr	0,55 g/l
KI	0,04 g/l

et KOH pour obtenir un pH de 11,97.

* Sel pentasodique de l'acide aminotris(méthyl-phosphorique)

25 ** Sulfate ($3/2 \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$) de la 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N-béta-(méthanesulfonamido)éthylaniline.

Cette solution est traitée avec une quantité d' H_2O_2 correspondant à environ 1,5 fois la DCO comme suit :

A un litre de solution E6, on ajoute 0,1 l d' H_2O_2 à 35 % en poids et on ajuste le pH avec de la potasse ou un acide pour obtenir respectivement un pH de 12 ou 9. On laisse la solution à des températures comprises entre 20 et 60°C pendant 16 heures. On prélève 50 cc de la solution obtenue et on la met en contact pendant 4 heures à température ambiante avec le disque recouvert de platine.

La DCO initiale est de 12. La figure 3 représente les courbes d'isoréponses de l'abaissement de la DCO en fonction de la température et du pH. A titre d'exemple, on voit qu'après le post-traitement à un pH de 12 et une température de 25°C l'abaissement de la DCO est de 1 g O_2/l ; l'abaissement de la DCO est de 3 g O_2/l à un pH de 9 à 20°C ; l'abaissement de la DCO est de 4 g O_2/l à un pH de 9 à 40°C. Dans tous les cas, pour un pH compris entre 9 et 12 et une température comprise entre 20 et 60°C, l'abaissement de la DCO est compris entre 1 et 4 g O_2/l .

EXEMPLE 4

On répète les conditions expérimentales de l'exemple 3 en utilisant 0,05 l d' H_2O_2 à 35 % en poids au lieu de 0,1 l.

L'abaissement de la DCO est seulement compris entre 0,5 et 1 g O_2/l , pour des pH compris entre 9 et 12 et des températures entre 20 et 60°C, ce qui montre que la post-traitement est moins efficace si la quantité d' H_2O_2 résiduel est faible.

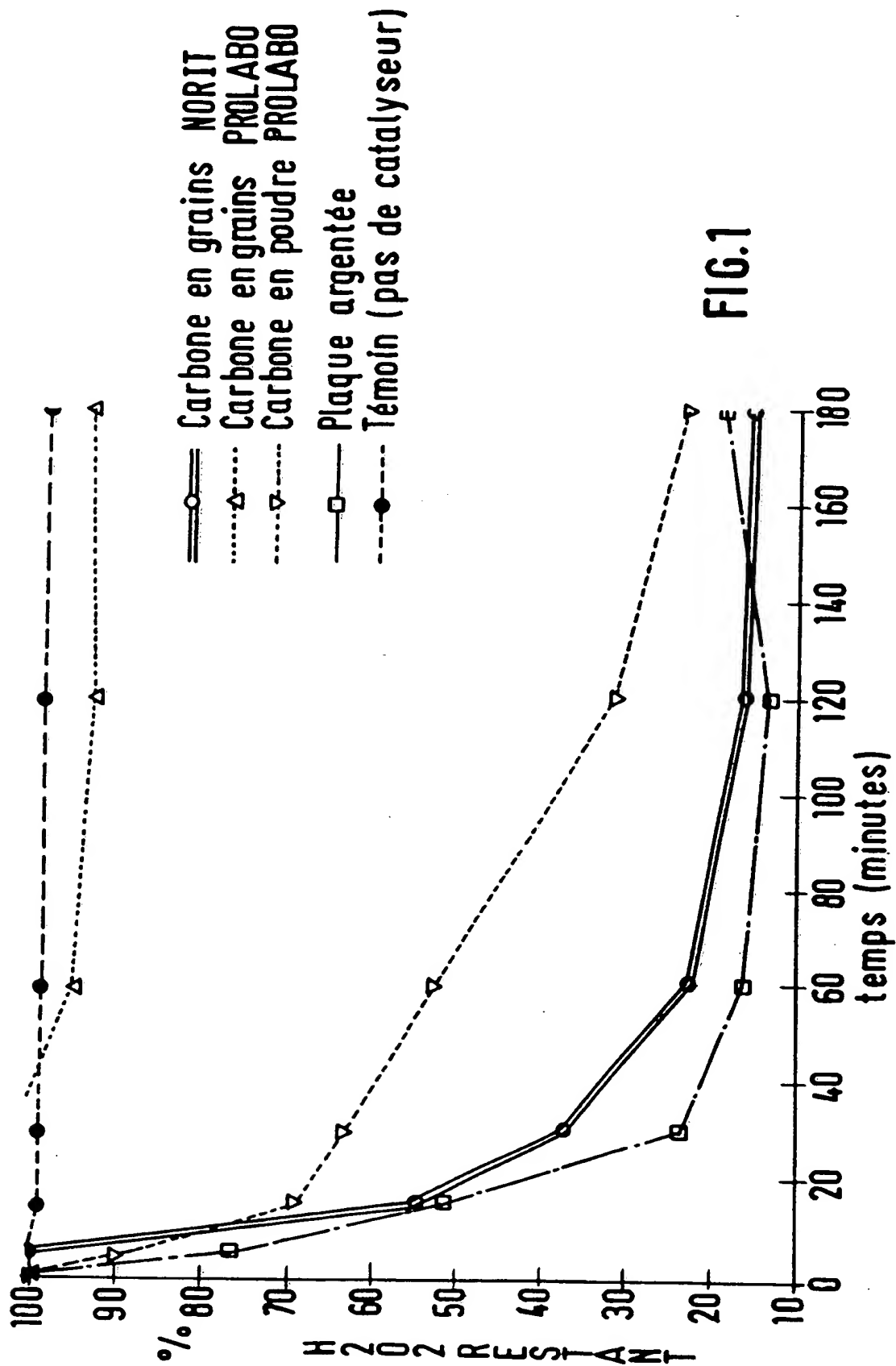
EXEMPLE 5

On répète les conditions de l'exemple 3 à un pH de 9 et une température de 20°C avec la plaque poreuse recouverte d'argent. L'abaissement de la DCO après traitement est de 7,5 g O_2/l .

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour abaisser la DCO d'effluents photographiques déjà traités par le peroxyde d'hydrogène dans lequel on met en contact les effluents photographiques avec un catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène.
5
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les effluents photographiques ont un pH entre 9 et 13.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le
10 catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène est choisi parmi les métaux suivants : Pt, Pd, Ir, Rh, Re, Au, Ag, Cu, Cr, Os, Co, Fe, Mo, W, Mn, Ce et Th.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène est
15 choisi parmi les charbons divisés.
- 5 - Procédé selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène est du noir de platine déposé sur un support inerte.
- 6 - Procédé selon la revendication 3, dans lequel le
20 catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène est de l'argent déposé sur un support poreux inerte.
- 7 - Procédé selon la revendication 4, dans lequel le catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène est choisi parmi les charbons actifs en poudre ou les
25 charbons actifs en grains.
- 8 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les effluents photographiques déjà traités par le peroxyde d'hydrogène sont mis en contact avec le catalyseur pendant un temps variant entre 10 minutes et 3 heures.

1/3



2/3

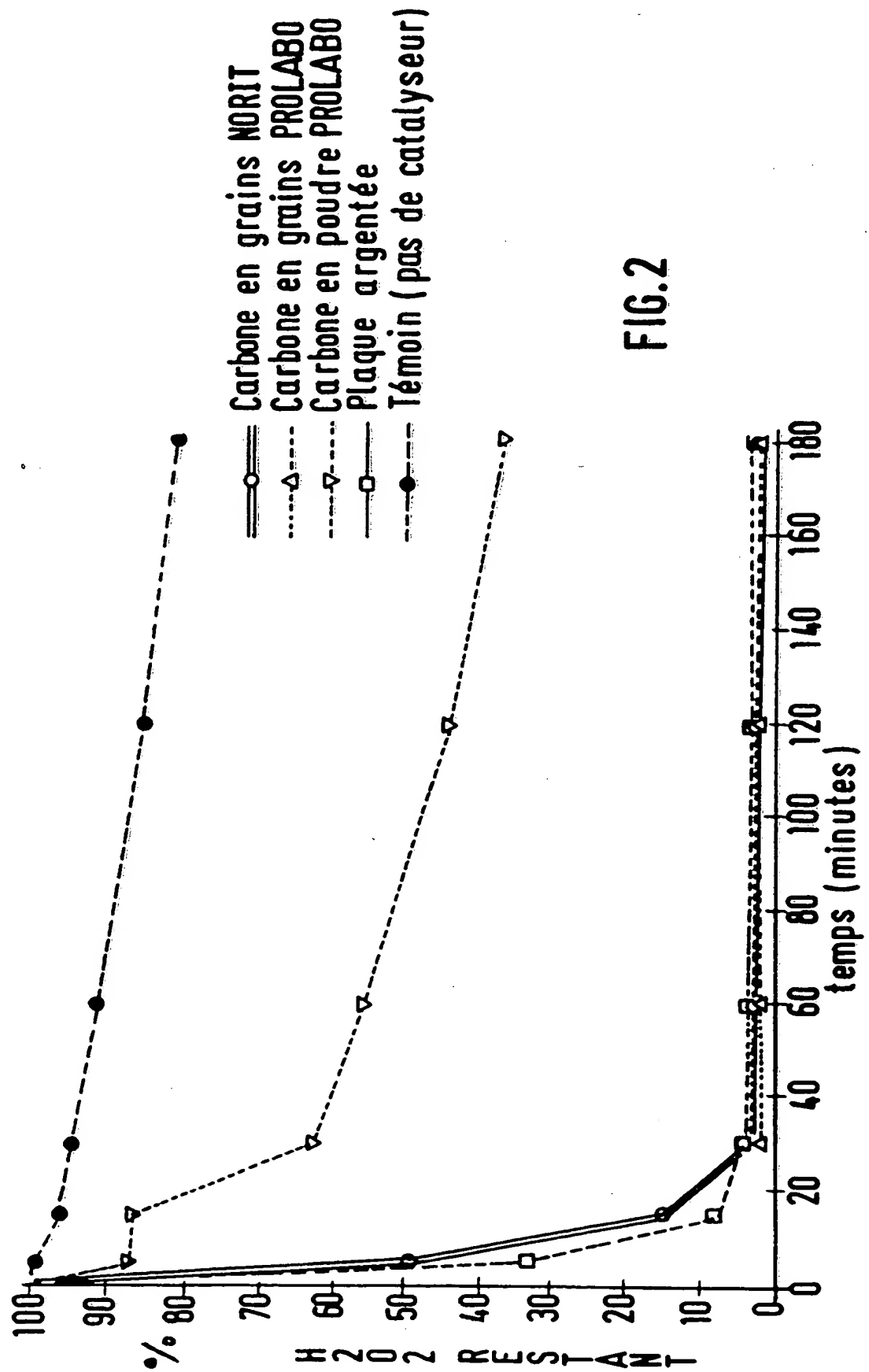


FIG.2

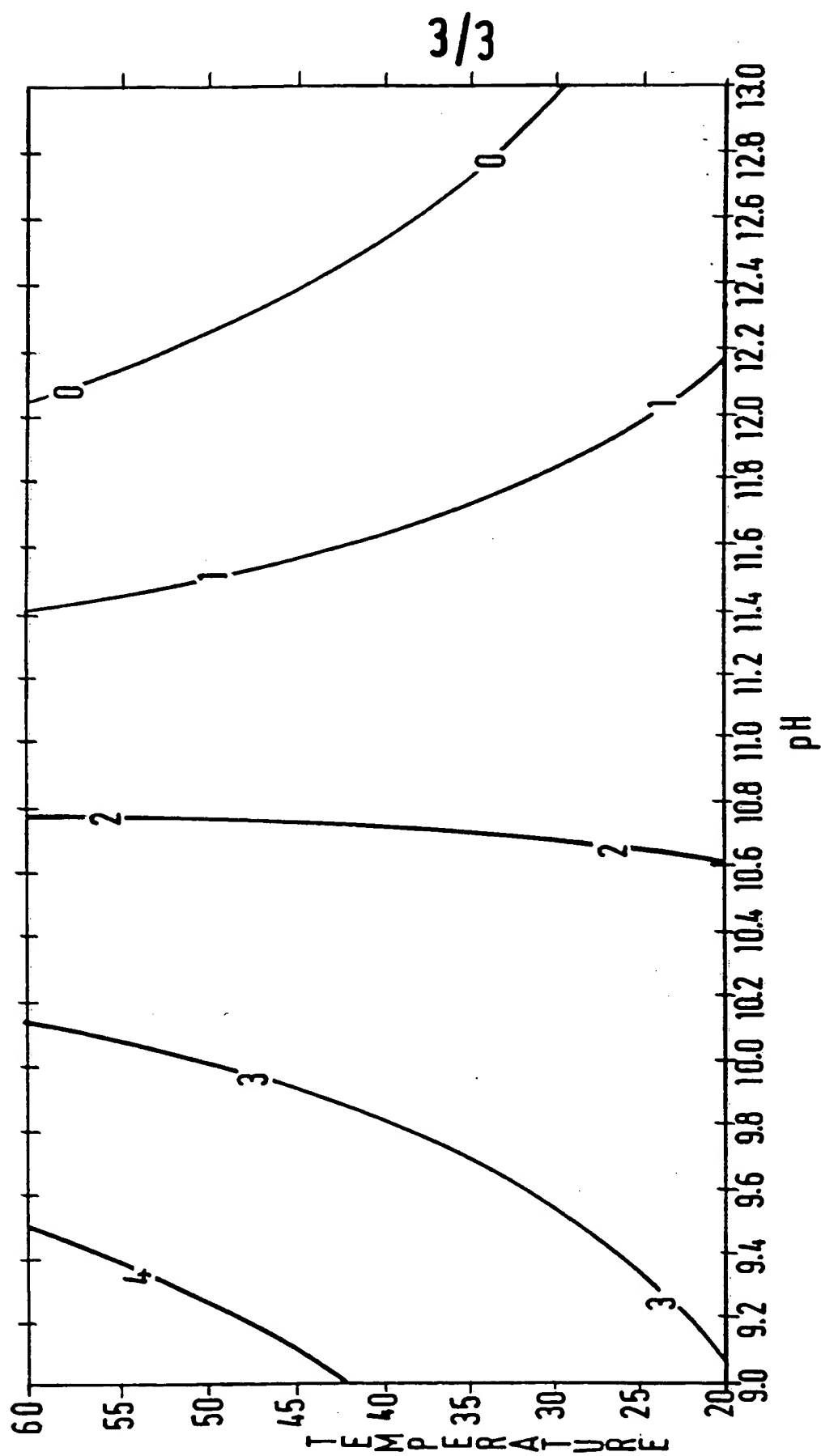


FIG. 3

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 495579
FR 9401604

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	WO-A-92 11208 (EASTMAN KODAK COMPANY) * page 1 - page 2 * * page 4; revendications 1,2 * ---	1
Y	EP-A-0 319 740 (VARTA BATTERIE AG) * page 5; revendications 1,5 * * page 3, ligne 8 - ligne 17 * ---	1
D,A	US-A-4 298 578 (MOBIL OIL CORPORATION) * colonne 3, ligne 58 - colonne 4, ligne 64 * * colonne 6; revendications 1-3 * ---	3-5,7
D,A	US-A-3 912 451 (WARNER-LAMBERT COMPANY) * colonne 8; revendications 1-6 * -----	3,5,6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
20 Octobre 1994		Teply, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>		